

金沢角間地区におけるナノ大気エアロゾル粒子の現状と 各種粒子捕集装置の粒子分級特性の比較検討

畑 光彦¹・白 雲鶴²・古内正美¹・福本将秀³・大谷吉生⁴・関口和彦⁵・田島奈穂子⁶

2008年9月30日受付, Received 30 September 2008
2008年11月25日受理, Accepted 25 November 2008

Status and Characteristics of Ambient Aerosol Nano-particles in Kakuma, Kanazawa and
Comparison between Sampling Characteristics of Air Samplers for Aerosol Particle Separation

Mitsuhiko HATA¹, Yunhe BAI², Masami FURUUCHI¹, Masahide FUKUMOTO³,
Yoshio OTANI⁴, Kazuhiko SEKIGUCHI⁵ and Naoko TAJIMA⁶

Abstract

A “Nano-Particle Sampler”, based on the idea of the “Inertial Filter”, has been developed to evaluate the status of pollutions by aerosol nano-particles in the ambient air and other environments. Nano-Particle Sampler was applied to collect ambient nano-particles in Kakuma south campus of Kanazawa University and its’ separation characteristics of particles, such as size distribution and chemical compositions including semi-volatile compounds, were discussed comparing with those of particles collected by conventional samplers, or, an Andersen cascade impactor, a low pressure impactor (LPI), low volume air samplers with PM_{2.5} and PM₁₀ inlets as well as a high volume air sampler.

I. はじめに

大気中に浮遊する粒径100nm以下の超微粒子（ナノ粒子）の健康への影響が懸念される一方で、その環境中の存在実態と特性に関する情報はまだ少なく、最近の工業用ナノ粒子の開発に伴う作業環境汚染の問題と関連して、疫学的調査を含めた現状と特性の把握が急がれている（*e.g.* 平野, 2008; 藤谷ら, 2008）。有害性や健康影響を議論する上で重要となる各種

化学成分も含めた詳細な実態の解明には、質量濃度が限られた極めて微小なナノ粒子を、荷電や圧損等による成分変質をできるだけ回避した上で、既存の分析機器の分析必要量を比較的短時間で確保することが必須である。ナノ粒子捕集が可能な既存の方法として、減圧インパクト（LPI）があるが、大気エアロゾルやたばこ煙粒子のような半揮発性成分を含む粒子の成分分析を行う場合、-90kPa前後の減圧条件下での揮発損失が問題となっている（Hering *et al.*,

¹金沢大学理工研究域環境デザイン学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町（School of Environmental Design, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan）

²東莞理工学院（中国）（Dongguan University of Technology, 1 University Rd., Songshan Lake, DongGuan, Guangdong, China）

³金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-1192 石川県金沢市角間町（Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192, Japan）

⁴金沢大学理工研究域自然システム学系 〒920-1192 石川県金沢市角間町（School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan）

⁵埼玉大学大学院理工学研究科 〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保255（Graduate School of Science and Technology, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan）

⁶日本カノマックス（株） 〒565-0805 大阪府吹田市清水2-1（Kanomax.inc, 2-1 Shimizu, Suita, Osaka, 565-0805, Japan）

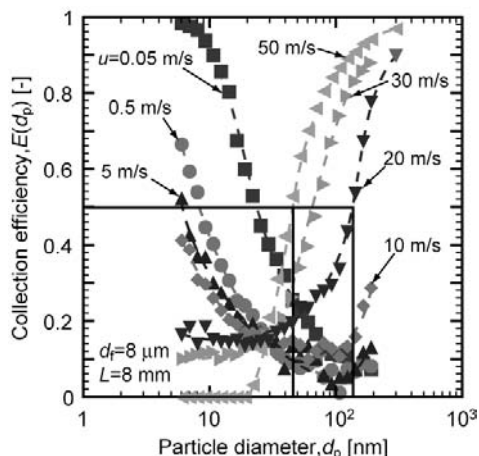


Fig.1 Separation characteristics of inertial filter (Otani *et al.*, 2007).

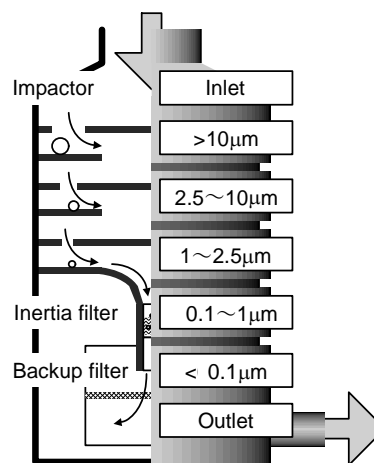


Fig.2 Mechanism of nano-particle sampler.

1990; Zhang and McMurry, 1991)。

こうした要請に対応できる方法として、大谷らは、空隙率が大きい微細繊維層(充填率0.01前後、繊維径数 μm ~数十 μm)に比較的高速(数 m/s ~数十 m/s)で気流通過させる「慣性フィルタ」を提案している(Otani *et al.*, 2007)。Fig.1は慣性フィルタの粒子分級特性の一例で、気流速度を変えることで、LPIの1/10から数分の1の低圧力損失(数 kPa ~数十 kPa)で、通過粒子径を50 nm 前後~数百 nm の範囲で調整可能なことを示している。

著者らは、慣性フィルタを用いたフィールド大気観測用「ナノ粒子サンプラ」を試作し、大気環境や作業環境中でのナノ粒子濃度や粒子中の有害化学成分特性について予察的調査を行い、大気中ナノ粒子の特性に関する情報を蓄積しつつある(Furuuchi *et al.*, 2007)。本研究は、金沢大学角間キャンパス南地区で観測される大気中エアロゾル・ナノ粒子の特性を考察すると同時に、LPIを含む既存の各種粒子捕集機器を用いた同時サンプリングを実施し、大気エアロゾルの粒子径分布、粒子径別成分情報、総捕集粒子情報等と比較検討することで、小型・大流量ナノ粒子サンプリング技術としてのナノ粒子サンプラの特性評価を行うことを目的としたものである。以下では、これまでに得られた若干の知見をまとめて報告する。

II. 実験装置および方法

1) ナノ粒子サンプラ

試作サンプラの概略をFig.2に示す。入口から導入されたエアロゾル粒子は3段のインパクトステージ(>10 μm , 2.5-10 μm , 1-2.5 μm)、慣性フィルタカー

Table1 Sampling conditions.

	Classification (μm)	Periods (days)	Flow (L/min)
Andersen cascade impactor	9 stages >11 μm - <0.43 μm	18	28.3
Low pressure impactor	13 stages >12 μm - <0.06 μm	28	24.0
Low volume air sampler 1	PM ₁₀	4	16.7
Low volume air sampler 2	PM _{2.5}	4	16.7
High volume air sampler	Total suspended particulates	4	1000
Tapered element oscillating microbalance	PM ₁₀	Real-time monitoring	Inlet: 16.7 Sensor: 2.0
Nano-particle sampler	4 stages >10 μm - <0.1 μm	4	40

トリッジ(0.1-1 μm)およびバックアップフィルタ(<0.1 μm)に分離・捕集される(設計量40L/min)。慣性フィルタカートリッジは、ウェブ状SUS繊維(平均繊維径8 μm)を内径3 mm 、長さ8 mm の円形樹脂製ノズルに充填(充填率<0.01)したもので、分離径は約50 nm (塩化亜鉛粒子。空気力学径相当で約100 nm , ろ過速度50 m/s)である(Otani *et al.*, 2007)。

2) 比較用粒子捕集装置および観測方法

2007年5月以降、金沢大学・角間南地区(自然科学2号館6階)で大気エアロゾル粒子の定点観測を継続

している。また、2008年5月以降は、アンダーセンインパクト (Tokyo Dyrec AN-200), LPI (Tokyo Dyrec LP-20) 各1台およびローボリウムエアサンプラ2台 (R&P Partisol Model 1000H : EPA仕様PM₁₀およびPM_{2.5}サイクロンインレット付) に加え、低損失で全粒子情報が得られるハイボリウムエアサンプラ (Shibata HV-1000F), さらにオンラインの粒子質量濃度測定用のTEOM (R&P TEOM1400, EPA仕様PM₁₀インパクトインレット付) を併用して同時観測を継続している。これらの機器による観測条件をTable1にまとめた。なお、アンダーセンインパクト, LPI およびナノ粒子サンプラは全天候用シェルター内に格納して使用している。また、捕集期間中の気温と相対湿度をデジタル温湿度計 (佐藤計量器SK-LT II-2, 精度±0.5°C) で測定・記録している。

捕集粒子の成分分析を行うため、予めバックグラウンド値が十分に小さいことを確認したバインダレス石英繊維フィルタ (Pallflex 2500QAT-UPおよびADVANTEC QR-100) を使用している。質量は電子天秤 (Sartorius ME235S, 繰り返し精度±0.15mg) で測定した。

既報 (Toriba *et al.*, 2003) の方法にしたがい、フィルタに捕集された粒子をエタノールベンゼン混合液中で超音波抽出した後、以下のPAHs 16成分を高速液体クロマトグラフィーで分析した。すなわち、Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Ace), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluorene (Flu), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benz[a]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[e] Pyrene (BeP), Benzo[a]Pyrene (BaP), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Dibenz[a,h]anthracene (DBA), Benzo[ghi]perylene (BghiPe), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IDP), である。

III. 観測結果および考察

1) 大気エアロゾル粒子濃度とPAHs成分特性

2007年5月～9月と、2008年5月～8月の期間にナノ粒子サンプラで得られた粒子濃度をFig.3に示す。2007年5月の観測時期は黄砂時期に対応し、総浮遊粒子 (TSP) 濃度が際だって高くなっている。一方、黄砂時期を除くと、TSP濃度は30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下で年間を通じてほぼ一定している。なお、2007年7月後半と2008年6～7月の期間の粒子濃度の低下は梅雨によるレインアウトが原因と考えられる。

観測期間を黄砂時期, 梅雨前, 梅雨時期, 梅雨後に区分して、粒子径別の頻度をFig.4に示した。黄砂

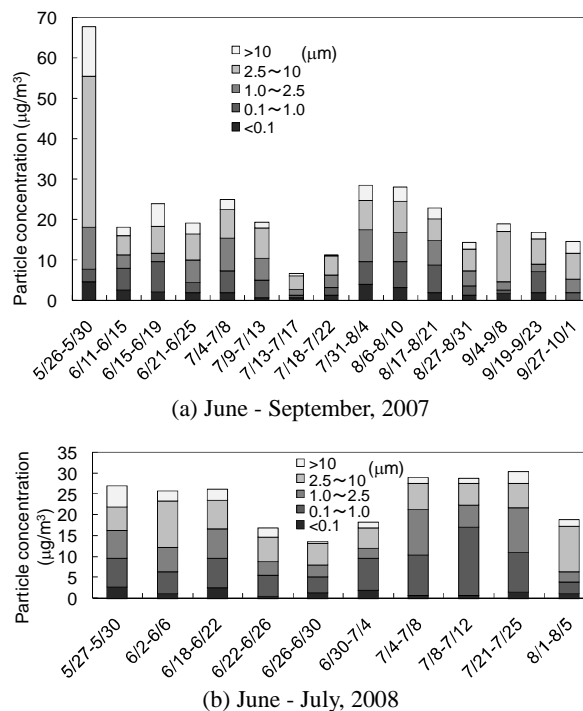


Fig.3 Mass concentration of each sized particles.

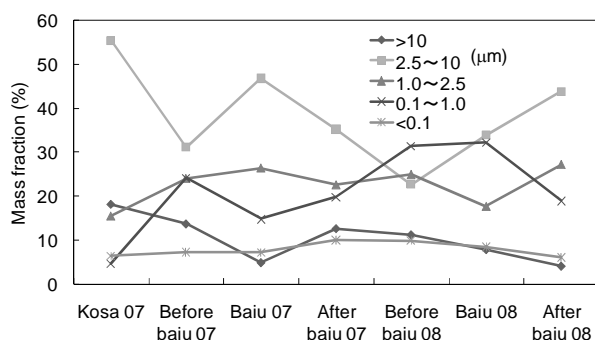
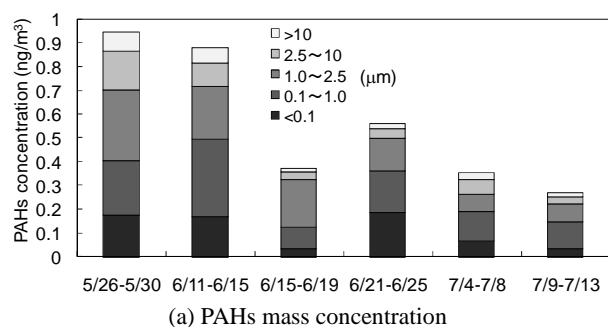


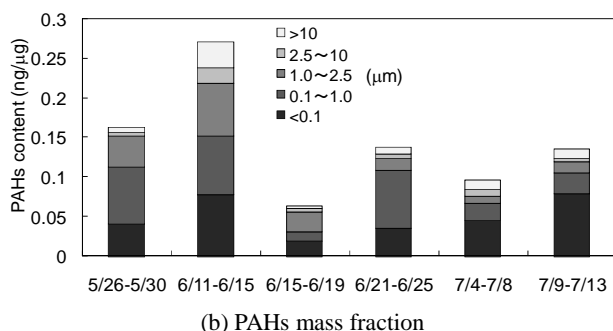
Fig.4 Mass fractions of sized particles averaged for each sampling period.

時期に $2.5\sim10\mu\text{m}$ の粒子濃度とその比率が高くなる傾向が確認された。また、粒子径別比率は黄砂時期を除くと年間を通じてあまり変化しない。特に100nm以下のナノ粒子は黄砂時期を含めて全粒子の5%前後の質量比率でほぼ一定していることが注目される。

粒子中PAHsの濃度と質量比率をそれぞれFig.5 (a) と (b)に示す。黄砂飛来時に総PAHs濃度 (16成分) が高くなっているが、これは、後述するように4～6環成分の増加によるところが大きい。また、ナノ粒子の質量比率が全体の約5%なのに対し、同粒子中のPAHs質量比率は平均で25%以上、場合によっては50%前後に達し、燃焼に起因する人為起源成分がナ



(a) PAHs mass concentration



(b) PAHs mass fraction

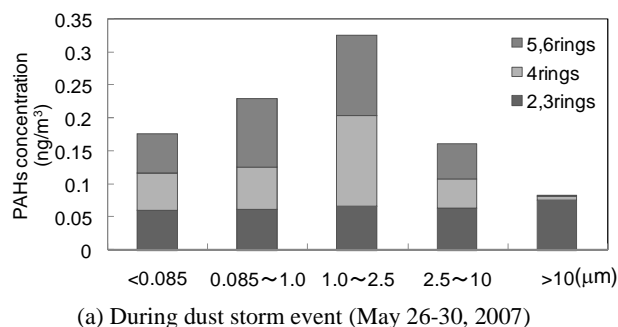
Fig.5 PAHs mass concentration and fraction in each sized particles (2007/5/26-7/13).

ノ粒子に多く含まれている。角間地区の地理的状況を考慮すると、市内全域に存在するバックグラウンドを含めた主に道路交通を起源とするものと、近隣で観察された野焼き煙を起源とするものがナノ粒子起源の主たるものとして推察される。また、黄砂時期のナノ粒子濃度の増加には、発生源かつ輸送経路である中国大陸か金沢周辺で砂塵粒子に沈着するかエアロゾルとして混合するナノ粒子の影響が推察される。いずれも、検証のためにはより多くのデータの蓄積が必要である。

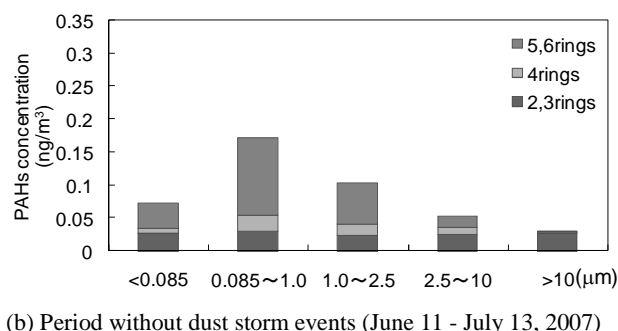
各粒子径でPAH化合物の環別濃度を比較した結果を、(a)黄砂時期と(b)非黄砂時期を区別してFig.6に示す。黄砂時期は、砂塵が集中する粒子径よりも小さい1~2.5 μm の範囲でPAHs濃度が最大となる一方、非黄砂時期はより微細な0.1~1 μm で最大となる。いずれの時期も2~3環成分濃度の粒子径差が少ない一方で、4~6環成分が微小粒子側で多い。特に、非黄砂時期は5~6環の燃焼起源高沸点成分の比率が高く、その濃度も黄砂時期と大差が無い。

2) ナノ粒子サンプラの分級特性

種々の粒子捕集機器を用いた同時サンプリングで得られた粒子濃度をFig.7に比較して示す。分級器、管路系での粒子沈着損失などのため異なる機器間の



(a) During dust storm event (May 26-30, 2007)



(b) Period without dust storm events (June 11 - July 13, 2007)

Fig.6 Mass concentration of each sized particles: (a) dust storm event and (b) period without dust storm events.

測定濃度は完全には一致しない。試作したナノ粒子サンプラも含めて平均で $\pm 15\%$ 程度の差異の範囲にあり、比較的妥当と判断されるが、今後は粒子ロスを含めた詳細な評価が必要と考えられる。

ナノ粒子サンプラとLPIで得られた粒子径分布を比較してFig.8に示す。ここで、現在試験中の分級径約170nmの慣性フィルタを用いた結果も合わせて示した。両サンプラによる分布は約1 μm 超では良い一致を示すが、約0.4 μm 以下ではLPIによる比率が常に下回り、50nm付近では3-4%程度の差異が生ずると推定される。1 μm 以下の微細域の粒子に多く含まれる硝酸塩などの半揮発性物質が、LPI内での強い減圧下で揮発していると予想される。両装置で捕集されたナノ粒子(100および60nm以下の粒子)中のPAHs成分をFig.9に示す。十分なサンプル数に基づく検証が必要であるが、PAHsのような半揮発成分を含む化合物の場合、LPIでは相当量の揮発損失が生じると推察される。これに対して、ナノ粒子サンプラは本試験条件下で約25kPaの圧損であり、この圧損下でも当然揮発が生じているが、繊維充填構造を最適化した慣性フィルタ(現在試作中)を使用することで、さらに低圧損化して揮発損失を低減できる余地を残している。

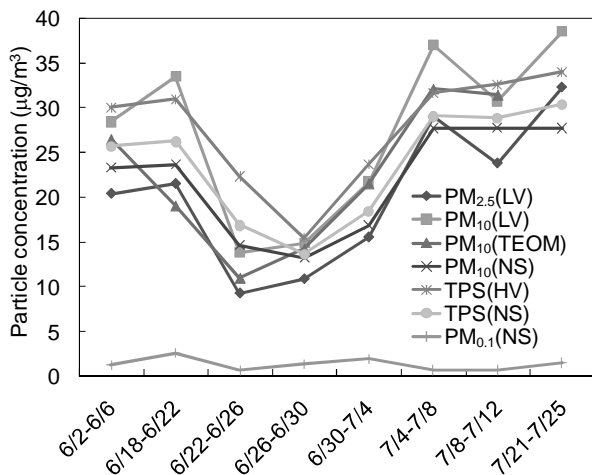


Fig.7 Comparison of concentration of particles collected by nano-particle sampler and other samplers.

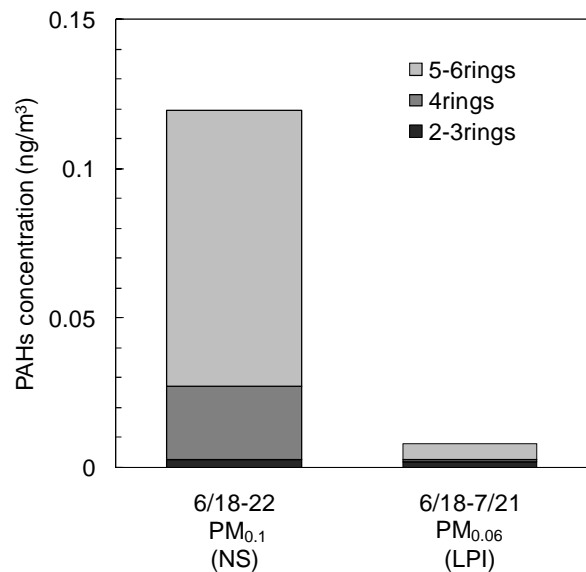


Fig.9 Comparison of PAHs concentrations in nano-particles collected by nano-particle sampler and LPI.

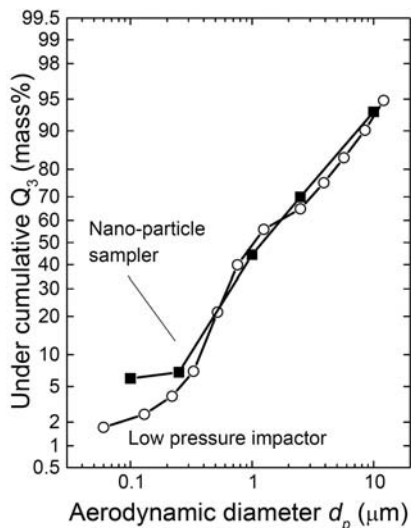


Fig.8 Comparison of particle size distribution obtained by nano-particle sampler and LPI.

IV. おわりに

「慣性フィルタ」の技術を応用したナノ粒子捕集用サンプラを試作して、エアロゾル・ナノ粒子を含む金沢大学角間南地区の大気中浮遊粒子の観測に使用し、その分級・捕集性能およびエアロゾル・ナノ粒子の特性について調査した。その結果、黄砂時期にもナノ粒子濃度が増加すること、ナノ粒子を含む微細粒子は、高沸点のPAH成分を多く含むこと、本装置が粒子濃度評価装置として妥当な性能を有し、ナノ粒子に含まれるPAHsの様な半揮発性成分の評価に際しては、減圧インパクトよりも遙かに揮発損失を抑制できる可能性がある。

謝辞：本研究の大気サンプリング・成分分析・データ整理の作業を進める上で、金沢大学工学部土木建設工学科2007年度卒業生 中村早紀子、および、同四年 張明各氏の多大な協力を得た。ここに記して謝意を表す。

文 献

- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. and Speizer F.E., 1993: An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *The New England Journal of Medicine*, **329**, 1754-1759.
- 藤谷雄二・平野靖史郎, 2008: ナノ粒子・ナノ材料の健康問題 —その2—: 「ナノ粒子の測定法および気相中ナノ粒子の現状」. *日本衛生学雑誌*, **63**, 663-669.
- Fang, G, Wu, Y., Chang, C. and Ho, T., 2006: A study of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identifications by methods of diagnostic ratio and principal component analysis at Taichung chemical Harbor near Taiwan Strait. *Chemosphere* **64**, 1233-1242.
- Furuuchi, M., Otani, Y., Nakao, Y., Tsukawaki, S., Hang, P. and Sieng, S., 2007: Characteristics of PAHs in Ambient Aerosol Particles Collected by PM0.1 Sampler with Inertial Filter, *Proc. Asian Aerosol Conference (AAC) 2007*, Kaoshung, Taiwan, 41-42, 2007.
- Hering S.V., Appel, B.R., Cheng, W., Salaymeh, F., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Cahill, T.A., Eldred, R.A., Surovik, M., Fitz,

- D., Howes, J.E., Knapp, K.T., Stockburger, L., Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., Zhang X. and McMurry, P.H., 1990: Comparison of Sampling Methods for Carbonaceous Aerosols in Ambient Air. *Aerosol Science and Technology*, **12/1**, 200-213.
- 平野靖史郎, 2008 : ナノ粒子・ナノ材料の健康問題 —その1— : 「ナノ粒子健康影響の動向」. 日本衛生学雑誌, **63**, 36-41.
- International Commission on Radiological Protection, 1995: ICRP PUBLICATION 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection, 66, Annals of the ICRP, Volume 24/1-3.
- Otani Y., Furuuchi, M., Tajima, N. and Tekasakul, P., 2007: Inertial Classification of Nanoparticles with Fibrous Filters. *Aerosol and Air Quality Research*, **7**, 3, 343-352.
- Toriba, A., Kuramae, Y., Chetianukornkul, T., Kizu, R., Makino, T., Nakazawa, H. and Hayakawa, K., 2003: Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Human Hair by HPLC with Fluorescence Detection: A Biological Monitoring Method to evaluate the Exposure to PAHs. *Biomed. Chromatogr.*, **17**, 126-132.
- Zhang X. and McMurry, P.H., 1991: Theoretical Analysis of Evaporative Losses of Adsorbed or Absorbed Species during Atmospheric Aerosol Sampling. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 456-459.